

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月6日

C 08 J 3/12
C 08 F 220/14
C 08 L 57/00

101
LMH

8115-4F

7019-4J 審査請求 未請求 請求項の数 14 (全11頁)

⑭ 発明の名称 噴霧乾燥した乳化重合体、その製法、これより成るPCT-加工助
剤及びこれを含有する成形材料

⑰ 特 願 昭63-137622

⑱ 出 願 昭63(1988)6月6日

優先権主張 ⑳ 1987年6月6日㉑ 西ドイツ(DE)㉒ P3719241.8

⑲ 発 明 者 フーベルト・ラウフ ドイツ連邦共和国ヴァイターシュタット 1・オーデンヴ
アルトシュトラッセ 6

㉓ 出 願 人 レーム・ゲゼルシャフ ドイツ連邦共和国ダルムシュタット・キルシエンアレー
ト・ミット・ベシユレ 17-21
ンクテル・ハフツング

㉔ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

噴霧乾燥した乳化重合体、その製法、これより
成るPCT-加工助剤及びこれを含有する成形
材料

2 特許請求の範囲

1. 実質的に、純粋な状態で60℃より高いビ
カー軟化温度を有する乳化重合体の凝集ラテ
ックス粒子のみから成っている粉粒よりなる
粉末状の噴霧乾燥乳化重合体において、ラテ
ックス粒子は乳化重合体と相容性の高沸点や
軟化剤を含有することを特徴とする、噴霧乾
燥した乳化重合体。
2. 軟化剤0.5～20重量%を含有する、請求
項1記載の噴霧乾燥乳化重合体。
3. ラテックス粒子は粉粒で部分的に相互に半
融もしくは溶解している、請求項1又は2記
載の噴霧乾燥乳化重合体。
4. 微粒子成分を総粒子数の30%以下で含有
する、請求項1から3までのいずれか1項記載

の噴霧乾燥乳化重合体。

5. メチルメタクリレート70～100重量%、
アルキルアクリレート又はメチルメタクリレ
ートとは異なるアルキルメタクリレート0～
20重量%、それと共重合可能な他のビニル
モノマー0～10重量%までから構成されて
いる、請求項1から4までのいずれか1項記
載の噴霧乾燥乳化重合体。
6. 少なくとも500000の分子量(重量平均
値)を有する、請求項5記載の噴霧乾燥乳
化重合体。
7. 少なくとも700000の分子量を有する、
請求項6記載の噴霧乾燥乳化重合体。
8. 請求項1から7までのいずれか1項記載に
よる噴霧乾燥乳化重合体を製造するために、
それと相容性の高沸点軟化剤を含有する乳
化重合体分散液を噴霧乾燥させること
を特徴とする、噴霧乾燥乳化重合体の製法。
9. 噴霧乾燥温度以上で沸騰する軟化剤を含有
する分散液を使用する、請求項8記載の方法。

10. 噴霧乾燥乳化重合体を、軟化剤を含有しない乳化重合体が半融する又は熔融する温度以下で、噴霧乾燥のために使用される空気流から分離させる、請求項8又は9記載の方法。
11. 乳化重合体を4.0～9.0℃で空気流から分離させる、請求項10記載の方法。
12. 請求項1から7までのいずれか1項記載の噴霧乾燥乳化重合体よりなる、PVC-加工助剤。
13. ポリ塩化ビニル(PVC)80～99.9重量%及び請求項1もしくは請求項1から7までのいずれか1項記載の噴霧乾燥重合体0.1～20重量%よりなる混合物。
14. PVC又は主として塩化ビニルから構成されたコポリマー80～99.9重量%及び請求項1から7までのいずれか1項記載の噴霧乾燥乳化重合体0.1～20重量%を含有する成形材料。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

有する水溶性試剤の添加により粉粒の粘着を阻止する。

この軟質粉末に対して、本発明は、60℃より高いビカー軟化温度(VET)を有する硬質乳化重合体に関する。

このような乳化重合体の噴霧乾燥も公知である。すなわち西ドイツ国特許公開(DE-A)第2629924号明細書に依れば、20～80℃の範囲にあるMFTを有する乳化重合体の水性分散液を蠟の添加下に噴霧乾燥して再分散可能な粉末にする。再分散の際には軟化剤と一緒に使用することができる。一定の軟化性添加剤、例えばカプロラクタムが噴霧乾燥粉末に含有されていてよい。噴霧乾燥粉末の特性は、蠟の存在で決定的に影響される：これは、粉粒中に含有されるラテックス粒子へ結合作用を及ぼす。

それに対して本発明による粉末は実際に、60℃以上のVETを有する乳化重合体の凝集されたラテックス粒子より成る。要するにこれは、ラテックス粒子のほかには、物理的な粒子特性、

本発明は、実質的に、純粋な状態でガラス転移温度60℃以上を有する乳化重合体の凝集ラテックス粒子のみから成っている粉末粒子よりなる粉末状の噴霧乾燥乳化重合体並びにその製法、これよりなるPVC-加工助剤及びこれを含む成形材料に関する。

〔従来の技術〕

噴霧乾燥乳化重合体粉末は公知である：これは極めて低い軟化温度を有しかつ抗粘結剤(Antibackmittel)と混合され、従つて粉末粒子は貯蔵の際に粘着しない(西ドイツ国特許公開(DE-A)第3344242号明細書参照)西ドイツ国特許公開(DE-A)第2614261号明細書に、薄膜形成最低温度(MFT)0℃以上を有する乳化重合体の水性分散液から製造されるような粉末が記載される。重合体に適用技術上要求される柔軟性を与えるために、MFTが0℃となるまでの量の軟化剤を添加し、かつその後噴霧乾燥により粉末を生成させる。この場合も、60℃以上にあるガラス転移温度を

例えばその剛性又はその間隙性への影響を及ぼすような量で存在する成分を含有しない。ラテックス粒子のほかに少量で存在するが、しかし粉末粒子の特性に認めうる影響を及ぼさない副成分には、基礎となつているラテックスの助剤例えば乳化剤又は塩が属する。

この種の典型的な噴霧乾燥乳化重合体は西ドイツ国特許(DE)第2101808号明細書から公知のPVC-加工助剤である。これは、その粒子が、粗く凝集した微粒子から成っている粉末からなる。この粒子構造は次のことによつて達成される、すなわち、基礎となつている乳化重合体の水性分散液の噴霧乾燥を比較的低い空気排出温度で実施して個々の小滴もしくは粉粒のラテックス粒子をそれが共半融又は熔融する程高くには加熱しない。弛るい微細構造は、PVC-加工助剤の加工特性に有利に作用する。しかしこれは、噴霧乾燥の際にかなりな割合の極めて微細な粉粒が生じるという欠点を有する。この微細成分は噴霧乾燥装置のサイクロン分離

器中に完全には保持され得ないので、収量損失及び放出された重合体塵による環境負荷が生じる。粉末状の製品での取り扱いの際にも障害となる粉塵が発生しうる。

確かにこの欠点は、噴霧乾燥装置における温度を、粉粒のラテックス粒子が相互に溶融する程度に高める場合に、簡単に回避することができる。しかしそれによつて、PVC-成形材料に導入する際には溶解性(Aufschliezbarkeit)が悪化する。分離が困難な微細塵が生成せずかつ取扱いの際に塵状の摩擦くずが生成せず、しかし他方では粒子がPVC-成形材料へ導入する際には急速にかつ完全に溶解される程度に粉粒のラテックス粒子が相互に半融するように正確に噴霧乾燥装置中の温度を調整することは極めて困難である。

西ドイツ国特許公開(DE-A)第3405651号明細書に依れば、減少された微細塵含量を有する噴霧乾燥乳化重合体が2つのモードのある(bimodalen)プラスチック分散液から得

のではなく、乳化重合体中に自体溶解している。

第1~5図は公知技術水準によるものと^と比較した本発明による粉末の示差(differentielle)もしくは積分(integrale)粒度^布分記曲線を示す。

噴霧乾燥乳化重合体の溶解性を得るために、乳化重合体のラテックス粒子は粉粒中で凝集された形で得られることが重要である。しかしながら、ラテックス粒子が表面力(Oberflächenkräfte)によつてのみ弛るく相接して付着しかつ最小の機械力によつてすでに分離され得る場合には、本発明の目的は完全には達成されない。他方で、ラテックス粒子は、完全に相互に溶融して顕微鏡像で半透明にみえるガラス様塊状物になつていてもいけない。むしろラテックス粒子は同様の粉粒で隣接の粒子とできるだけ点状でのみ半融し又は溶接していなければならない。この粉粒は顕微鏡像では白色又はやや半透明の塊状物にみえる。小粒は圧潰の際にその粉砕にほとんど感じられない抵抗を示しかつ固

られる。この粉末においても微細塵含量の更なる減少が望ましい。

〔発明が解決しようとする課題〕

従つて、純粋な状態でビカー軟化温度60℃以上を有する乳化重合体の凝集されたラテックス粒子からのみ実際に組成されている粉粒よりなる粉末状の噴霧乾燥乳化重合体を塵状ではないが容易に可溶な形で開発すること及びより高い収率で製造することが課題であつた。本発明は、粉粒中にラテックス粒子のほか、ラテックス粒子へ結合作用を及ぼしかつそれによるだけで不所望の塵生成を阻止する他の成分、例えば蠟又は油の言うに値する量を含有するような噴霧乾燥乳化重合体には関係しない。

〔課題を解決するための手段〕

粉粒中に含有されるラテックス粒子が、乳化重合体と相容性の高沸点軟化剤の有効量を含有する場合に、噴霧乾燥乳化重合体は要求される特性を有することが判明した。軟化剤はラテックス粒子のほかに分離された相として存在する

体支持体上に塗布して平層にすることができる。

軟化剤不在で個々のラテックス粒子の初期溶融に同様の状態は、噴霧乾燥の際の極めて狭い温度範囲でのみ達成可能であるが、軟化剤含有の分散液の噴霧乾燥では、所望の半融状態が達成される範囲を容易に調整することができる。軟化剤の1%又は数%の添加はすでに噴霧乾燥の際に収率を約10%又はそれ以上高めることは驚異的である。更に、以前はより強い溶融の結果としてより困難な溶解性を危惧しなければならなかつたはずが、軟化剤を含有しない^{新しい}多量性の粉末に比較して本粉末の溶解性が更に改善されるという事実はより驚異的である。すなわち軟化剤を含有しない粉末を透明なPVC-成形材料と共に加工する際に、多くの場合に、不十分な可塑化により未だ溶解されない粒子又は帯状物又は線状物が認められる。本発明による粉末は同じ加工条件下でこの種の障害をより少なく^{示すか}又は全く示さない。典型的なPVC-混合物はポリ塩化ビニル(PVC)70~99.9重量%及

び本発明による噴霧乾燥乳化重合体0.1~20重量%を含有する。有利な量比は(90~99):(1~10)重量%である。

本発明は、それが考察の前面にあるとはいへ PVC-加工助剤に限定されるものではない。収率損失、環境汚染及び粉塵負荷による同じような障害は、その粉粒が弛るく凝集された、すなわち非硬化性溶融のラテックス粒子よりなる全ての噴霧乾燥乳化重合体で生じうる。これは、溶融粒子よりも速く有機溶剤に溶ける又は軟化剤と均質のプラスチック又は例えば医薬被覆としての熱ゲル化被覆を生じるとする利点を有する。

従つて、VET 60℃以上、殊に80℃以上を有しかつ前記の粉末の形で有利に使用可能である全ての乳化重合体を使用することができる；ビカー軟化温度(VET)はDIN53460により測定する。振り振動試験における減衰最大値の温度(DIN53455によるTg dyn)を乳化重合体の特徴付けに引用することもできる；これ

は80℃以上である。

60℃以上にあるVETを有する典型的乳化重合体は、硬質ホモポリマーを生じるモノマーから50重量%以上、殊に70~100重量%までかつ軟質ホモポリマーを生じるコモノマーから50重量%以下、殊に0~30重量%まで構成されている。硬質ホモポリマーとはこの場合VET>60℃を有するもの、軟質ホモポリマーとはVET<60℃を有するものが解される。最初の種類のモノマーの例は、メチル-、エチル-、イソプロピル-、⁺ブチル-及びシクロヘキシル-メタクリレート、スチロール、ビニルトオール、 α -メチルスチロール、アクリル-及びメタクリルニトリル、アクリル-及びメタクリル酸、マレイン-及びイタコン酸及び塩化ビニルである。第2の種類のモノマーの例はアクリル酸のアルキルエステル及びメタクリル酸のC₂-アルキルエステル、酢酸ビニル、オレフィン及びビニルアルキルエーテルである。

噴霧乾燥粉末の形で製造されかつ使用される

この種の公知の乳化重合体には、例えば次のものが属する、すなわち、

- 1) 西ドイツ国特許(DE-C)第2101808号明細書に依る、メチルメタクリレート70~95%及び軟質ホモポリマーを生じるコモノマー、特にC₁₋₈-アルキルアクリレート30~5%よりなり、換算粘度200~1000 ml/g (reguzierte Viskosität) を有するコポリマーを含有するPVC-加工助剤；
- 2) 西ドイツ国特許(DE-C)第2511238号明細書及び西ドイツ国特許公開(DE-A)第3049179号明細書による、水溶性モノマー、例えば不飽和モノ-及びジカルボン酸、このような酸のアミノアルキルエステル及びアミノアルキルアミド、そのヒドロキシアルキルエステル及びアミド、ビニルピロリドン又はビニルイミダゾール及び水に不溶性のモノマー、例えばスチロール、酢酸ビニル、オレフィン、アクリル-又はメタクリル酸のC₁₋₁₀-アルキルエステルのコポリマーよりなる、医薬被覆の製造のための粉末状結合剤；

3) 西ドイツ国特許(DE)第3208791号明細書又は第3438291号明細書に依る、酸性又はアルカリ性範囲で塩を生成するモノマー、例えば不飽和カルボン酸又はこのような酸のアミノアルキルエステル又はアミノアルキルアミド15~80%もしくは4級アンモニウム塩基を有するモノマー5~20%及び残りの部分は水に不溶性のコモノマー、例えばアクリル-又はメタクリル酸のアルキルエステルよりなるコポリマーを含有する医薬被覆分散液の製造のための再分散可能な粉末；

4) 西ドイツ国特許(DE-C)第2543073号明細書及び欧州特許機構(EP-B)第30590号明細書に依る、メチルメタクリレート及び塩基性コモノマー、例えばビニルイミダゾール>50%から、又はコア/シェル(Kern/Schale)-乳化重合体(この際コアは少なくとも一部はアクリルエステル又は高級メタクリルエステルよりなりかつシェルはメチルメタクリレートから>50%まで成る)から構成される

軟化剤含有のプラスチックの製造のための重合体粉末。

前記の特許明細書に $VET < 60^{\circ}C$ を有する重合体が同様に記載されている限り、本発明の使用は $VET > 60^{\circ}C$ 、特に $> 80^{\circ}C$ を有するそれについてのみ重要であり、それというものこの場合のみ前記の^粉塵問題が生じるからである。これはビカー軟化温度が増加すると共に増える。本発明の典型的乳化重合体は $70 \sim 150^{\circ}C$ 、特に $80 \sim 130^{\circ}C$ の範囲のビカー軟化温度を有する。

乳化重合体の分子量は自体公知の方法で使用例の必要性に応じて適合する。例えば PVC - 加工助剤として使用すべき乳化重合体の分子量（重量平均値）は $500000 \sim$ 数百万、特に $0.7 \sim 4$ 百万の範囲にあつてよい。

ラテックス粒子の粒度は、噴霧可能性が保証されている限りは、絶対的でない。非常に微細な分配の分散液は高い固体含量で濃厚液状でありかつ難噴霧性である。粗粉分配の分散液、殊

ない。この理由から本発明により、噴霧乾燥乳化重合体が空気流から分離される温度以上で標準圧下で沸騰する高沸点軟化剤を使用する。殊に沸点は $200^{\circ}C$ 以下ではない。標準圧下で分解せずに沸騰する非揮発性の軟化剤を使用することもできる。

軟化剤と乳化重合体との相容性は少なくとも乾燥機中で支配する温度で重要である。乾燥乳化重合体が過剰量の軟化剤中に溶ける^かもしくは混合物が可視的に広汎に均質及び澄明に見える程に強くその中に膨潤する場合に、相容性が生じる。これは、そのような均質性が長時間、例えば 24 時間後及び排出温度（Austrittstemperatur）への加熱後にはじめて出現する場合で十分である。

軟化剤として適当な物質は、化学的に単一の物質群を形成しない。すでに前記の相容性並びに排出温度より低い融点は特性的である。殊に融点は $20^{\circ}C$ 以下にある。軟化剤の極性特徴は当然乳化重合体のそれにほぼ等しくされるべき

に狭い粒度分布を有するものは高すぎる剪断感受性のために、屢々噴霧の際に困難を惹起する。本発明により使用すべき乳化重合体のための最も有利な粒度は $0.08 \sim 1$ 、特に $0.1 \sim 0.5 \mu m$ である。噴霧乾燥のために使用する分散液の粘度は、有利に $5000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、殊に $1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、これは固体含量 60 重量% 以下及び粒度 $0.3 \mu m$ 以上に大抵あてはまる。より微細分配の分散液はより低い固体含量、例えば 30 ~ 50 % を必要とする。2 つのモードのある分散液は比較的の高い固体含量でも良好に噴霧することができかつ特に良好な収率及び低い微細粉塵含量を生じる。

本発明による噴霧乾燥乳化重合体中に含有される高沸点軟化剤は、噴霧乾燥中にラテックス小滴もしくは粉粒中に存在するラテックス粒子を僅かに軟化させるという課題を有し、従つてこれらは相互の接触位置で互いに融接又は共半溶解する。この課題を満たすために、軟化剤は噴霧乾燥機中で支配する条件で蒸発してはいけ

である。PVC - 加工助剤として適当な、主にメチルメタクリレートから構成される非極性乳化重合体には、似たような非極性軟化剤、例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート又はフタル酸の他のアルキルエステル、アジピン酸又はセバシン酸のアルキルエステル、塩素化パラフィン、トリアルキルホスフェート、脂肪族又は芳香脂肪族ポリエステル等がこれに該当する。原則的に同様に PVC のために適当な全軟化剤を使用することができ、この際フタレート軟化剤の群はその卓越した工業的重要性のために特に強調すべきである；適当な軟化剤の詳細な記載は、『クンストstoff - Handbuch』、2/1 巻フェルガー（H.K. Felgen）著、（ハンサー（Hanser）出版、第 2 版、1985 年、609 ~ 659 頁）にある。

同じ軟化剤は、PAMA - プラスチゾルで使用可能な噴霧乾燥乳化重合体にも適当である。

この目的に適当な若干の軟化剤は西ドイツ国

特許(DE-C)第2543542号明細書に挙げられている。

明らかにより極性、強い軟化剤は、親水性のモノマーから部分的に構成され、例えば医薬被覆の製造に用いられる乳化重合体に必要とされる。これには、例えばクエン酸のエチルエステル及び他の低級アルキルエステル及び分子量200~6000を有するポリエチレングリコール、糖アルコールの脂肪酸エステル又はそのオキシエチル化生成物、例えばソルビタンモノオレエート(場合によりオキシエチル化された)が属する。

軟化剤の量は、所望の効果が生じるように測られねばならない。少なすぎる軟化剤を使用する場合には、粉塵生成が十分に抑制されない。高すぎて測られた軟化剤含量では、噴霧乾燥機中でポリマーからの被覆物が生じうる。有効量は当然乳化重合体の硬度もしくはVETに依る。これが80℃に近い場合には、それが120℃又はそれ以上である場合よりも少ない軟化剤で

通例間に合う。他方有効範囲内の軟化剤量が危険が少ないと実証された。すなわち多くの場合に1~5重量%の添加量の間で言うに値する程の作用相異は認められなかつた。一般に有効な量範囲は、そのつどポリマー重量に対して、0.5~20重量%及び有利な範囲は1~8重量%である。

軟化剤は種々の方法で乳化重合体に入れることができる。それを完成分散液に添加しがつ乳化重合体中に装入するまで攪拌するもしくは放置することができる。軟化剤をすでに製造の際に分散液中加入することはより簡単である。例えばあらかじめ装入した水相中にそれを乳化させることができ、従つてそれは添加されたモノマー相と混合しかつすでにラテックス粒子の生成の際にその中に入る。流入法による乳化重合の際には、軟化剤を漸次に流入するモノマー相と混合することが有利である。

噴霧乾燥は公知方法で行なう。大工業的には、
通例噴入された分散液と^順逆流で上から下へ熱空

気を流し通すいわゆる噴霧塔を使用する。分散液を1本又は数本のノズルを通して噴霧し又は有利に急速回転する穿孔円盤を用いて噴霧する。進入熱空気は、温度100~250℃、有利に150~250℃を有する。噴霧乾燥乳化重合体の特性のために空気の排出温度は、決定的であり、すなわち、乾燥粉粒が、噴霧塔底部で又はサイクロン分離器中で空気流から分離される温度である。この温度はできるだけ、軟化剤を含有しない乳化重合体が半融又は溶融するはずの温度以下でなければならない。多くの場合に排出温度50~90℃が好適である。排出温度は一定の空気流で単位時間毎に連続的に噴入される分散液量の変化により調整することができる。軟化剤量及び乾燥機中の温度操作の最適合で、個々の粉粒において弱い半融状態が達成され、その際一方ではラテックス粒子は、それが粉塵生成下ですり減らない程にしつかり十分に結合していで、他方では結合は疎性十分であり、従つて粉末はPVC-溶融物中に急速にかつ容易

に溶ける又は均質に分配される。

粉粒の内部でのラテックス粒子の容易な半融は種々の方法で認められる。噴霧乾燥の際の収率の上昇は、噴霧乾燥装置の空気流から完全には分離されず、かつそれによつて一部失なわれ減少される微細粒成分に依る。同じ理由から粉末の取扱いの際、例えば詰める場合に明らかにより少ない粉塵生成となる。この作用は殆んどすでに各々の測量なしで明白である；粉末30gを詰めた粉末ビンを、内容物を振つた後に直ちに開ける場合に、軟化剤を含有しない粉末内容物では目に見える雲様の粉塵が漏出し、一方本発明による粉末は雲様の粉塵がまったく発生しないか又は高々弱少に発生する。粉末ビンの内部でも最初の場合では強い粉塵生成が生じ、これは10~20秒間ではじめて沈積しかつガラス壁への明らかな被覆(Belag)を残す。それに反して本発明による軟化剤含有粉末は数秒間内に沈積しかつガラス壁への塵膜を残さない。

減少された粉塵生成は持続性であると判る。

軟化剤を含有しない粉末は機械的振動時に摩擦により一層微細粒を^形形成するが、この結果は本発明による粉末では僅少である。機械的荷重時における粉粒の安定性は超音波処理により可視することができる。この目的のために、水中の粉末の極めて希釈された水性懸濁液各600mlを、800ml入りフラスコ中、HF-周波数40kHz及びHF-出力50/100ワットで超音波浴(ソノレックス(Sonorex)TK52、製造者バンデリン(Bandelin))中で10秒間超音波処理した。その前後に粒度分布を測定セルを流通する水中粉粒懸濁液の吸光の測定により測定した；測定装置「クラテル・パルトスコプ(Kratel Partoskop)F」、クラテル社(Kratel GmbH)製、ゲッテンゲン。第1図は超音波処理の前後の差異のある粒度分布を示している。例1に依る軟化剤を含有しない粉末及び軟化剤を含有する粉末の分岐曲線の最大値は超音波処理前には同じ値であるが、後者はより僅少の微細粒分を認めることができる。超音波処理後の微細

り20%以下の値まで減少することができる。第2～5図が示すように、微細粉塵の量割合は、屢々その高い数割合を良好には認めさせない。

次に軟化剤添加の作用を若干のポリマー例で説明する。使用される乳化重合体は軟化剤の不在で次の特性を有した：

A 組成、メチルメタクリレート95%、エチルアクリレート5%

ビカー軟化温度(VET)108℃

20℃における剪断弾性率： $G=1600N/mm$

B 組成、メチルメタクリレート88%、ブチルアクリレート12%

ビカー軟化温度(VET)105℃

20℃における剪断弾性率： $G=1400N/mm$

C 組成、メチルメタクリレート75%、ブチルメタクリレート25%

ビカー軟化温度(VET)90℃

20℃における剪断弾性率： $G=1300N/mm$

次の表は実験噴霧乾燥装置中での噴霧乾燥の際の粉末収率によりかつPVC97%及びポリ

粒成分(10マイクロメートル以下の小粒)は軟化剤を含有しない粉末では15容量%であり、これに反して軟化剤含有の粉末は1容量%以下である。最大値の実位は両方の場合で粒崩壊を認めさせるが、これは本発明による軟化剤含有粉末の場合には著るしく僅少である。

粉塵状態の評価のため、1983年の「マキシマーレ・アルバイツブラッツコンシエントラチオーネン・ウント・ビオロギッシエ・アルバイツストツフトレランツグエルテ(Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und biologische Arbeitsstofftoleranzwerte)」に関するDFG-報告(Mitteilung)XXにより、10 μm 以下の大きさの粉粒の割合が重要である。この大きさの粒子は呼吸の際に肺胞内へ侵入可能でありかつ障害を起しうる。従つて微細粉塵生成の減少は労働衛生上極めて重要である。

軟化剤を含有しない粉末中の微細粉塵粒の数割合が屢々50%以上である場合には、これは軟化剤5%の添加により30%以下、場合によ

マーA、B及びC3%よりなる押出混合物の特性により、一部は乳化重合成分の容器に(V)、一部は流入するモノマー乳化液に(M)かつ一部は重合終了した分散液に(D)加えられた軟化剤としてのジオクチルフタレートの本発明による添加の有利な作用結果を示す。更にビカー軟化温度(VET)及び20℃における剪断弾性率(G_{20})の値は熱的ポリマー特性への軟化剤添加の作用結果を示している。



ポリマー	軟化剤 濃度%	軟化剤 添加物	粉末収率	押出物特性	VET ℃	G20 N/4
A	0	I	88.3%	不安定で、軽微な 凝状物、緩状物 に改質されず、 全般的に不安定	108	1600
A	1	M	93.3%	"	104	1500
A	5	M	96.5%	"	96	1500
A	5	D	97.7%	"	93	1500
B	0	I	85.2%	不安定で、軽微な 凝状物、緩状物 に改質されず、 全般的に不安定	105	1500
B	1	V	97.4%	"	104	1400
B	1	M	98.2%	"	103	1350
B	5	M	98.0%	"	95	1300
B	5	V	98.5%	"	96	1300
C	0	I	92.2%	不安定で、軽微な 凝状物、緩状物 に改質されず、 全般的に不安定	90	1300
C	1	M	97.9%	"	87	1200
C	5	M	97.1%	"	72	1175
C	5	D	98.0%	"	73	1175

に、水性乳化液として加入撹拌されるジオクチル
フタレート 1 kg を加える。

分散液の両成分をそのつどそれ自体噴霧乾燥
装置中で回転円板噴霧器により噴霧しかつ 16
0℃の空気と同流で乾燥する。この際分散液対
空気の量比は、噴霧物が 7.5℃の空気排出温度
で乾燥粉末の形で装置を出るよう調整されて
いる。得る両粉末について粒度分布を測定する
：これは第2図及び第3図にグラフで示されて
いる。

特性値：	軟化剤不含	軟化剤5%含有
約10マイクロメートル 以下の粒子の容量割合	1%	約0%
約10マイクロメートル 以下の粒子の数割合	53%	13%

例2

還流冷却器、撹拌器及び流入容器を備えた1
00ℓ入り不銹鋼製反応器中で硫酸ナトリウ
ム 20g、ペルオキシ二硫酸カリウム 2g、ド

〔実施例〕

例1

還流冷却器、撹拌機及び流入容器を備えた1
00ℓ入りの不銹鋼製反応器中でペルオキシ
二硫酸アンモニウム 2g 及び C_{15} -パラフィン
スルホネート（商標：バイエル社（Bayer AG）
のエムルガトール（Emulgator）K30）12g
を蒸留水 16 kg 中に 80℃で溶かす。この溶液
に、メタクリル酸メチルエステル 38 kg、アクリ
ル酸エチルエステル 2 kg、前記の乳化剤 90
g、ペルオキシ二硫酸アンモニウム 18g 及び
蒸留水 23 kg から前もつて製造した乳化液を撹
拌下 80℃で4時間以内に滴加する。その後
に調製物を 80℃で2時間保ち、室温に冷却し、
希釈性ソーダ溶液で pH 10.0 に調整しかつ細か
いメッシュの織物篩を通して濾過する。固体含
量 51% 及び粘度 490 mPa.s を有する凝固物
無しの分散液を得る。平均粒径は 250 nm で
ある。換算粘度（クロロホルム中 20℃で測定
）は 257 ml/g である。引続き分散液の半分

ライアイス 0.2 kg 及びパラフィンスルホネート
（商標：バイエル社のエムルガトール K30）
60g を水 16 kg 中に 80℃で溶かす。この溶
液に、メタクリル酸メチルエステル 30 kg、メ
タクリル酸ブチルエステル 10 kg、ジオクチル
フタレート 2 kg、前記の乳化剤 88g 及び水 2
5 kg から前もつて製造した乳化液を撹拌下で 8
0℃で3時間以内に滴加する。引続き調製物を
更に2時間 80℃で保ち、室温に冷却し、硫酸
ナトリウム 20g を添加しかつ細かいメッシュ
の織物篩を介して濾過する。

固体含量 51.2% 及び粘度 595 mPa.s を有
する凝結物無しの分散液が得られる。平均粒径
は 166 nm である。ポリマーの換算粘度は 50
0 ml/g である。

比較のために、モノマー乳化液中のジオクチ
ルフタレート成分不含のもう1種の調製物を製
造する。固体含量はこの場合 50.2%、粘度 5
10 mPa.s である。粒度（170 nm）及び換算
粘度（514 ml/g）は実際に無変化である。

兩分散液を例1におけるように噴霧乾燥する。
得られる粉末について粒度分布を測定しかつ第
4及び5図にグラフで示す。

特性値：
10マイクロメーター
以下の粒子の容量割合 軟化剤不含 軟化剤5%含有
約1% 約0%

10マイクロメーター
以下の粒子の数割合 54% 24%

図は例1の軟化剤不含の粒度分布曲線を示し、
第3図は例1の軟化剤含有の粒度分布曲線を示
し、第4図は例2の軟化剤不含の粒度分布曲線
を示しかつ第5図は例2の軟化剤含有の粒度分
布曲線を示している。

代理人 弁理士 矢野敏雄



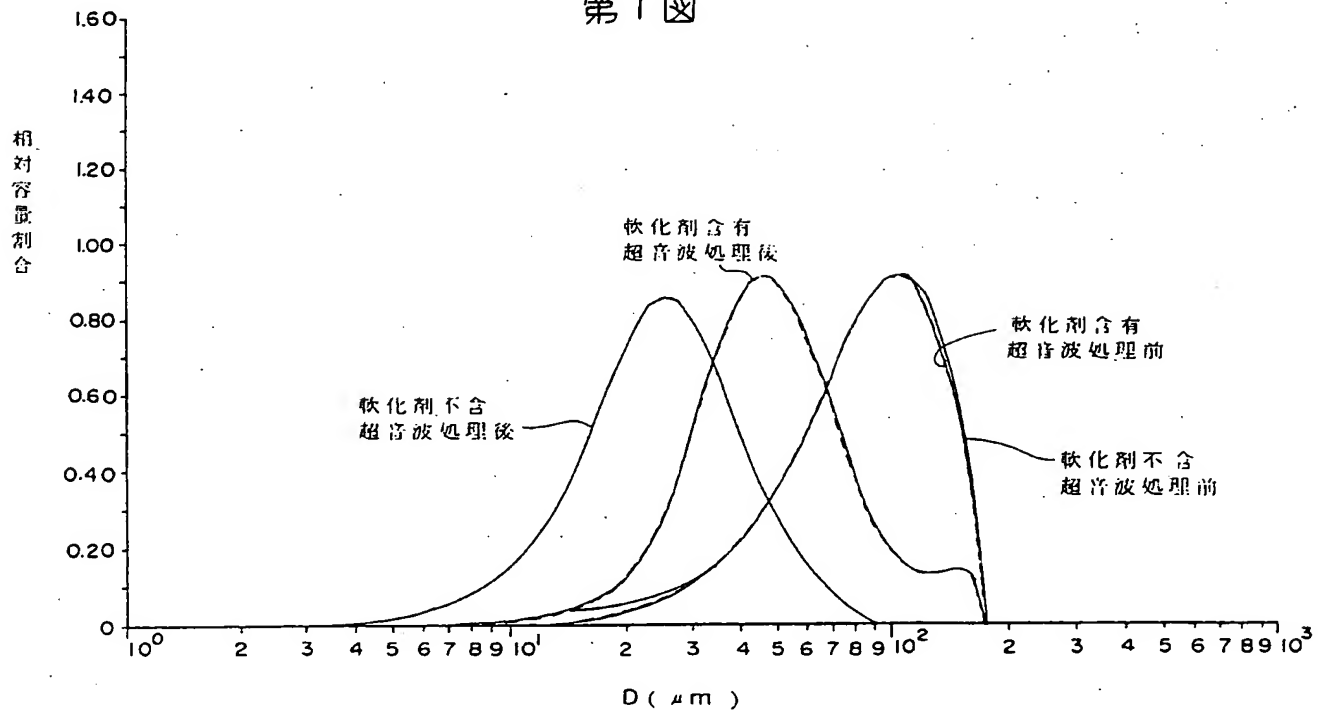
例3

例2をジオクチルフタレート量0.4R_p(2R_p
の代りに)を用いて繰り返し、従つて軟化剤割
合は1%である。軟化剤不含の調製物に比べて
噴霧乾燥粉末の視覚的評価により塵生成の明ら
かな減少を認める。

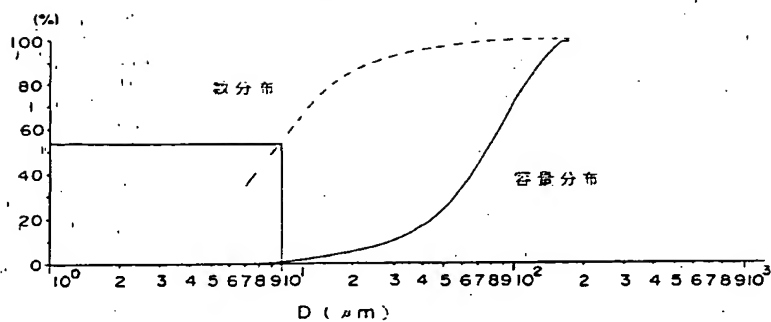
4 図面の簡単な説明

第1図～第5図は公知技術水準によるものに
比較した本発明による粉末の示差もしくは積分
粒度分布曲線を示し、第1図は例1の超音波処
理の前及び後の示差容量分布曲線を示し、第2

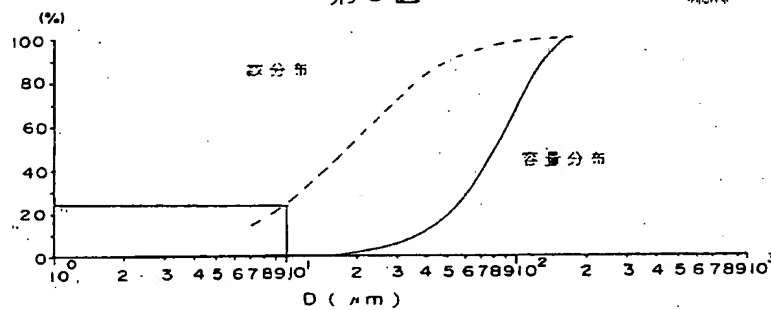
第1図



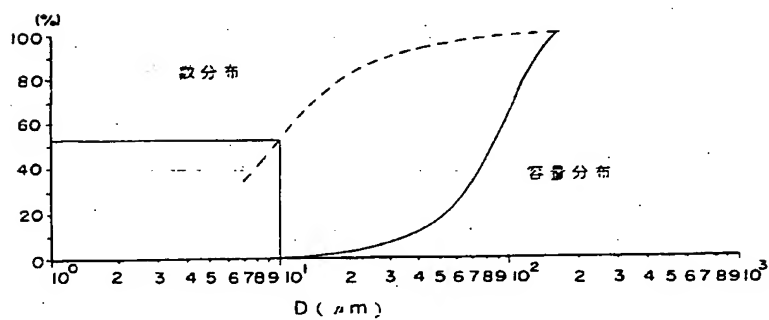
第2図



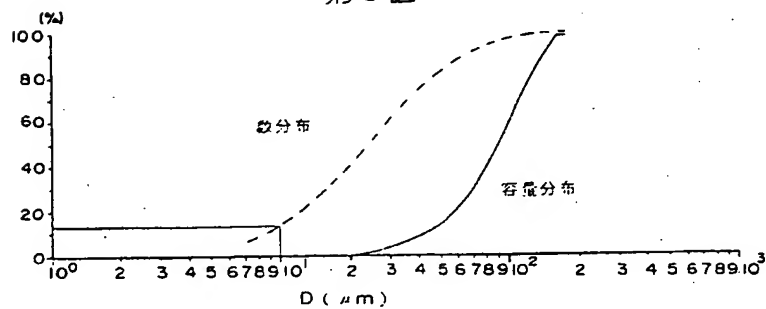
第3図



第4図



第5図



第1頁の続き

- ⑦発明者 ペーター・ヨーゼフ・ ドイツ連邦共和国ゼーハイム・ユーゲンハイム・イム・ゼー
アルント プヒエン 9
- ⑦発明者 ヴォルフガング・クレ ドイツ連邦共和国マインツ31・ツヒヨルスキーヴェーク
ツセ 47
- ⑦発明者 ヴァイルヘルム・クラル ドイツ連邦共和国ダルムシュタット・リュツケルトシュト
ラーセ 41
- ⑦発明者 クラウス・フランク ドイツ連邦共和国ミュールタール・オーベル・ラム シュ
テッター・シュトラーセ 15アー